第 27 卷 第 1 期 2015 年 1 月
腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1 Jan. 2015

# 再生水消毒对循环冷却水系统的腐蚀速率研究

付正辉 黄 奎 孙冠中 包 哲 李 薇 汤 烨

华北电力大学资源与环境研究院 北京 102206

**摘要:** 无机消毒剂$ClO_2$和有机消毒剂季铵盐 (苯扎溴铵) 作为常用的再生水消毒剂对循环冷却水系统具有一定的腐蚀性。通过两种消毒剂的对比,发现消毒后残留的$Cl^-$和氨氮分别是两种消毒剂对316L不锈钢产生腐蚀的主要因素。此外,采用响应面分析法 (RSM) 和中心组合设计 (CCD) 分析了温度和流速对316L不锈钢腐蚀速率的作用。结果表明,在低温和低流速的情况下,瞬时腐蚀速率变化较小,产生腐蚀的主要原因还是电化学腐蚀。

**关键词:** $ClO_2$ 季铵盐 腐蚀 再生水

**中图分类号:** TG172.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)01-0064-05

# Corrosion of Stainless Steel 316L in Disinfected Recycling Water

FU Zhenghui, HUANG Kui, SUN Guanzhong, BAO Zhe, LI Wei, TANG Ye

*Sino-Canada Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*

**Abstract:** As common disinfectant inorganic $ClO_2$ and organic quaternary ammonium salt (benzalkonium bromide) exhibits certain corrosivity for the facilities of the circulating cooling water system. Through a contrast test for the two kinds of disinfectant, it is found that $Cl^-$ and ammonia nitrogen respectively are the main factors responsible to the corrosion of 316L stainless. In addition, the influence of temperature and water flow velocity on the corrosion rate of 316L stainless steel was analyzed by means of response surface method (RSM) and central composite design (CCD). It follows that the instantaneous corrosion rate changes little at low temperature and low water flow velocity. And the main cause for corrosion is electrochemical corrosion.

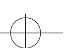
**Key words:** chlorine dioxide, quaternary ammonium salt, corrosion, recycling water

## 1 前言

再生水回用能够提高水资源利用率,是节水的重要途径。利用再生水作为工业循环冷却水补给水的水源对节约城市用水具有重大的意义[1,2]。国外利用再生水作为工业循环冷却水可以追溯到上个世纪20年代,美国每年回用城市污水量为$2.96\times10^9$ t,其中$1.96\times10^9$ t用于循环冷却水,占回用水总量的66.2%。我国于1986年开始城市污水回用技术的实验研究,虽然有了一定的发展,但我国的再生水回用还处于起步阶段。目前而言,我国再生水主要用于热电厂、煤气厂和焦化厂等冷却用水。现在北京等缺水城市也相继启动了市政再生水利用的规划与建设工作。2010年,北京市再生水利用量已经达到$6.8\times10^9$ $m^3$,占全市供水量的19%。由此可见,再生水在未来城市用水规划中,占据了重要的地位。虽然再生水作为循环冷却水可以提高水源利用率,但是由于回用水中有机物、悬浮物含量高,成分复杂,出水中氨氮和微生物对循环冷却水系统影响很大,循环冷却水系统会产生腐蚀问题。消毒后的再生水

**定稿日期:** 2014-03-08
**基金项目:** 中央高校基本科研业务费专项资金资助
**作者简介:** 付正辉,1988年生,男,硕士生
**通讯作者:** 李薇,E-mail: weili819@yahoo.com.cn,研究方向为环境系统规划管理、金属腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.042





虽然微生物含量大幅度降低，但是由于消毒剂溶于水之后释放出不同的阴离子如氯离子、硫酸根离子，对循环冷却水系统的腐蚀有不可忽视的影响，即使是对奥氏体不锈钢也会产生腐蚀[3,4]。奥氏体不锈钢由于其良好的性能，广泛应用于冷却水系统，有研究表明，316L奥氏体不锈钢同样会被腐蚀、穿透、断裂[5]。

目前再生水回用工艺中使用的消毒剂通常分为无机消毒剂和有机消毒剂两大类。无机含氯消毒剂主要有$ClO_2$和NaClO等。其中$ClO_2$是一种高效的氧化性杀菌剂。较其他消毒剂具有良好的除臭与脱色能力,低浓度下高效的杀菌能力,可将许多有机化合物氧化,减少卤代烃、卤乙酸等副产物的生成等特点[6-10]，常用做再生水消毒剂。有机消毒剂中常选取季铵盐消毒剂对再生水进行处理，具有高效杀菌灭藻、毒性小、可溶于水、不受水硬度影响、使用方便、成本低等优点。

本文以未经消毒的二沉池出水为再生水，分别采用无机消毒剂$ClO_2$和有机消毒剂季铵盐对出水进行处理，利用响应面分析法 (RSM) 测定经过消毒之后的再生水对316L不锈钢的腐蚀性能的影响，分析影响腐蚀的主要因素。

## 2 实验方法

实验用水取自校园内污水处理厂未经消毒的二沉池出水。污水处理厂的污水水源主要是教学区的生活污水。采集水样后，对水样的各项指标进行测定，基本指标为：COD 116 mg/L，氨氮16.6 mg/L，硝酸盐氮1.96 mg/L，悬浮物16.82 mg/L，$Cl^-$ 23.5 mg/L，总碱度105.08 mg/L，$NH_4^+$16.85 mg/L，TOC 59.4 mg/L，$SO_4^{2-}$ 128 mg/L，pH值为7.88。原水中的细菌总数为$3.9\times10^4$个/mL，电导率为1354 μS/cm。腐蚀速率测定采用CMB-2510A腐蚀速度测量仪，所用探头为单电极316L不锈钢探头。不同的转速代表不同的溶液冲刷速度；不同的温度则可以表示循环冷却水在管道中的实际温度。实验采用中心复合设计原则，中心复合设计是多因素五水平的实验设计，是根据二水平析因设计添加极值点和中心点后组成的。实验表是用代码的形式进行表示，实验时转化为实际操作值，一般水平取值为0，±1，±$\alpha$，其中0为中值，±$\alpha$为极值，实验中选取$\alpha$为1.682。即在确定各因素水平的极大 (+$\alpha$) 和极小值 (−$\alpha$) 以后，依据水平代码分别求出+1，0，−1所代表的物理量。也可先确定±1和0的值推出±$\alpha$的值。进行推导的原则是满足两物理量之间的差值与对应的代码之间的差值成比例关系 (表 1)：转速在75~150 r/min之间；温度设置为25~40 ℃。响应为腐蚀速率。不同的转速表示不同的线速度，即搅拌转速100 r/min相当于水流线速度0.89 m/s，并通过JJ-4六联电动搅拌器对冷却水进行搅拌。温度的改变可以影响水中的离子活性，温度变化可以导致腐蚀速率的变化。投加消毒剂的水样在常温下静置2 h，在特定温度和特定转速下，利用CMB-2510A腐蚀速度测量仪进行自动采集数据，每隔10 min进行一次数据采集，持续2 h，即获取12组数据，并通过最小二乘法进行实验数据的处理，对不合理数据进行筛选。由于腐蚀电位 ($E_{corr}$) 和腐蚀电流 ($I_{corr}$) 在离子腐蚀速率的表达中具有一定的局限性。因此，本实验选取腐蚀速度测量仪可直接测量的瞬时腐蚀速率为响应因子。

采用CMB-2510A腐蚀速度测量仪测定含消毒剂水样的瞬时腐蚀速率，利用仪器的自动测量功能进行定时测量，时间间隔为10 min。实验设计采用中心组合设计 (CCD)，需要进行20组实验，前八组对应于正交设计，中间六组为中心组合设计中的“星点”，后六组为估计实验误差而设计。其中每组实验持续4 h，并进行重复实验2~3次。选取腐蚀率变化稳定的平均值，作为腐蚀率的响应值，测量精度为0.001 mm/a。

## 3 结果与讨论

### 3.1 多因素腐蚀速率对比分析

通过中心组合设计 (CCD) 实验，研究温度、转速、投加量3种因素共同对316L不锈钢耐腐蚀性能的影响。采用Design-Expert 软件进行分析，以瞬时

表1 考察因素的代码水平及对应物理量

Table 1 Code level and its corresponding physical quantities of the considerable factors

| Factor | Rotate speed r/min | Temperature / ℃ | $ClO_2$ dosage / mg·L$^{-1}$ | Benzalkonium bromide / mg·L$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| −1.682 | 75 | 25 | 6 | 100 |
| −1 | 90 | 28 | 9 | 124 |
| 0 | 112.5 | 32.5 | 13 | 160 |
| 1 | 135 | 37 | 17 | 196 |
| 1.682 | 150 | 40 | 20 | 220 |

腐蚀速率为响应因子，实验结果见表2。

通过比较可以看出，在相同条件下，$ClO_2$的瞬时腐蚀速率大于季铵盐的瞬时腐蚀速率。根据卫生部《消毒技术规范》(2002年版) 中的消毒剂对金属腐蚀性的分级指标，<0.0100为基本无腐蚀级别，0.0100<瞬时腐蚀速率<0.100为轻度腐蚀。可见，在相同条件下，$ClO_2$对316L不锈钢为轻度腐蚀，而季铵盐基本无腐蚀。通过响应面分析 (RSM) 可以评价不同因素对各自腐蚀速率影响的大小。

$ClO_2$的腐蚀主要来源于其与水发生反应的分解产物。$ClO_2$杀菌效果与其浓度，作用时间，水温，pH值，总悬浮物及有机负荷紧密联系[11-14]。当$ClO_2$投入水样中，随着$ClO_2$与有机化合物的迅速反应，浓度迅速下降，随后逐渐达到反应终点。实验过程中，由于细菌复活消耗水中的余氯，导致$Cl^-$浓度下降，也影响到腐蚀效果。水中溶解氧的含量将随着$ClO_2$投加量的增多有明显增加趋势，并将导致严重的腐蚀作用[15]。水中大量存在的$Cl^-$是不锈钢局部腐蚀的决定性因素。由于钢中存在缺陷、杂质和溶质等的不均匀性，活性阴离子 ($Cl^-$) 首先被吸附在金属表面某些点上，破坏钝化膜形成大阴极和小阳极的模式，使阳极金属很快腐蚀成小孔，即$Cl^-$的点蚀。$Cl^-$常引起两种方式的应力腐蚀开裂即穿晶SCC和晶间SCC。该种腐蚀位置主要在形成点蚀的部位及缝隙处。开裂的形成过程是在应力的持续作用下使错位产生滑移，形成新的台阶，$Cl^-$的进入导致保护膜再一次被破坏和pH值的降低，金属再次溶解局部腐蚀逐渐加深，这样往复循环导致应力腐蚀裂纹的形成和扩展[16]。

有机消毒剂季铵盐不会出现上述情况。但是，季铵盐消毒过程中产生的氨氮会增大再生水的腐蚀速率，其主要腐蚀原理是氨对循环冷却水系统微生物的繁殖的促进作用，导致微生物复活，使系统中微生物数量大大增加，从而产生微生物腐蚀。此外，氨氮在循环冷却水系统中发生硝化反应，产生大量硝酸造成系统pH值下降，从而产生酸性腐蚀[17]。实验数据表明，在相同消毒效果的情况下，氨氮的腐蚀效果要小于$ClO_2$的腐蚀效果，主要原因是，短时间内氨氮并不能导致微生物的大量滋生，且酸性腐蚀不明显，因此氨氮的腐蚀效果因为实验时间的限制没有完全得到发挥。

### 3.2 投加量和腐蚀速率之间的关系

图1所示为不同消毒剂投加量与腐蚀速率之间的关系。如图所示，相同温度和转速的条件下，随着$ClO_2$和季铵盐投加量的提高，再生水对316L不锈钢的腐蚀速度呈增大趋势。316L不锈钢的腐蚀速率随着$ClO_2$的投加量变化趋势较季铵盐变化明显，在$ClO_2$投加量范围之内，其瞬时腐蚀速率在

**表2 中心组合设计及响应**

**Table 2 Central composite design and responses**

| Number | Rotate speed / r·min$^{-1}$ | Temperature / ℃ | Concentration / mg·L$^{-1}$ | $ClO_2$ / Benzalkonium bromide / mm·a$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | −1.000 | −1.000 | −1.000 | 0.003/0.007 |
| 2 | 1.000 | −1.000 | −1.000 | 0.006/0.001 |
| 3 | −1.000 | 1.000 | −1.000 | 0.016/0.002 |
| 4 | 1.000 | 1.000 | −1.000 | 0.011/0.001 |
| 5 | −1.000 | −1.000 | 1.000 | 0.021/0.020 |
| 6 | 1.000 | −1.000 | 1.000 | 0.022/0.004 |
| 7 | −1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.021/0.007 |
| 8 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.023/0.010 |
| 9 | −1.682 | 0.000 | 0.000 | 0.006/0.009 |
| 10 | 1.682 | 0.000 | 0.000 | 0.010/0.005 |
| 11 | 0.000 | −1.682 | 0.000 | 0.005/0.003 |
| 12 | 0.000 | 1.682 | 0.000 | 0.008/0.014 |
| 13 | 0.000 | 0.000 | −1.682 | 0.001/0.001 |
| 14 | 0.000 | 0.000 | 1.682 | 0.026/0.010 |
| 15 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.016/0.003 |
| 16 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.016/0.003 |
| 17 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.015/0.003 |
| 18 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.015/0.003 |
| 19 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.015/0.003 |
| 20 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.016/0.003 |

0.01 mm/a以上，而对于季铵盐，瞬时腐蚀速率一般低于0.01 mm/a。两种消毒剂对腐蚀的促进作用的明显程度为：$ClO_2$＞季铵盐。

### 3.3 温度和腐蚀速率之间的关系

如图2所示，温度变化与消毒剂的腐蚀速率呈线性关系，温度对于$ClO_2$的腐蚀性能有较大的影响。由于$ClO_2$的杀灭效果与温度呈反比，随着温度的降低其对杀菌效力逐渐减弱，但消毒效果不受pH值的影响。而对于季铵盐而言，提高温度，316L不锈钢的腐蚀速率几乎不产生变化。研究表明，随着温度的升高，奥氏体不锈钢上发生孔蚀的倾向将加大。低温对不锈钢的腐蚀效果增加不明显，但在高温高压腐蚀环境中，随着温度的升高，腐蚀速率会变大。因此，实验设定温度的改变对于季铵盐消毒效果和对316L的腐蚀效果基本不会产生影响。

### 3.4 转速和腐蚀速率之间的关系

研究表明，流速对不锈钢冲刷腐蚀有重要影响，不锈钢材料的质量损失速率随流速的升高而增大，但存在临界值即临界流速。冲刷腐蚀机理为腐蚀与机械冲刷协同作用，当流速较低时主要表现为腐蚀作用，当流速较高时材料冲刷腐蚀质量损失速率的增加主要来自于机械作用。

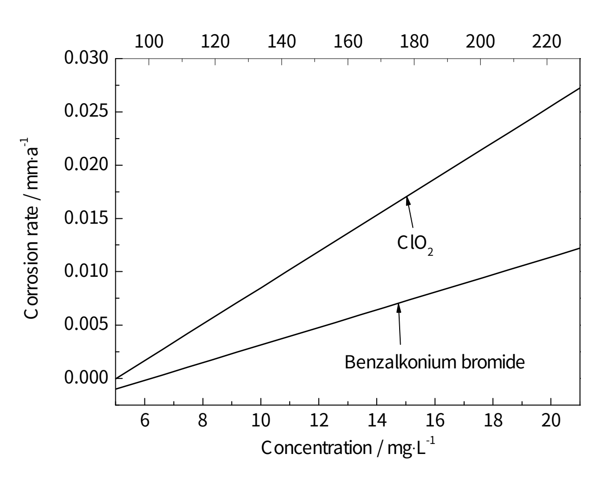



**图1** 消毒剂投加量与腐蚀速率之间的关系

**Fig.1** Relationship between disinfectant dosage and corrosion rate

图3为投加消毒剂的水样转速与腐蚀速率之间的关系。将转速作为腐蚀速率的影响因素是为了模拟再生水流动过程中对金属的冲刷影响。通过试验可以得出，较低的流速对腐蚀性能的影响不大。如图3所示，投加$ClO_2$的再生水的腐蚀性能会随着流速的增大而增大；投加季铵盐的再生水的腐蚀速率则会随着流速的增大而减小，原因可能是季铵盐投加之后在一定转速情况下会产生泡沫，从而影响腐蚀效果。设定的转速并没有达到临界流速，在试验情况下，腐蚀主要来自化学腐蚀作用。在转速相同的情况下，$ClO_2$的腐蚀效果大于季铵盐的腐蚀效果。

### 3.5 综合因素影响

在消毒效果一致的情况下，温度与转速之间的关系如图4所示。图中，颜色越红表明，综合效果越明显，可见，$ClO_2$的综合效果强于季铵盐的综合效果。从图中还可以看出，转速和温度对季铵盐的腐蚀效果基本不影响。在$ClO_2$投加量固定时，再生水的瞬时腐蚀速率随着转速的增大和温度的增高而呈增长趋势，即温度越高，流速越快，再生水的腐蚀速率越大，当温度为32.5 ℃，转速为112.5 r/min，投加量为0.026时，腐蚀速率最大为0.026 mm/a；转速和温度的变化对投放季铵盐的再生水的腐蚀效果不是很明显。但是，有研究表明，低流速或“死水”通常会引起孔蚀，而很高的流速则能阻止腐蚀性物质沿表面的浓缩，并减缓孔蚀的趋势[18]。将单因素和综合因素进行比较，得出实验条件下的投加量、温度和转速对腐蚀程度影响是不同的，即消毒剂的投加量与腐蚀效果关系最为密切，温度次之，转速对消毒效果影响甚微。因此，对于循环冷却水的消毒过程中，主要考虑消毒剂的投加量，在达到消毒效果的同时，控

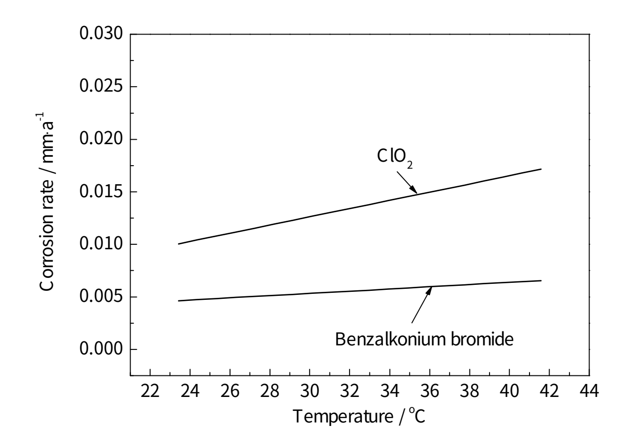



**图2** 温度与腐蚀速率之间的关系

**Fig.2** Relationship between temperature and corrosion rate

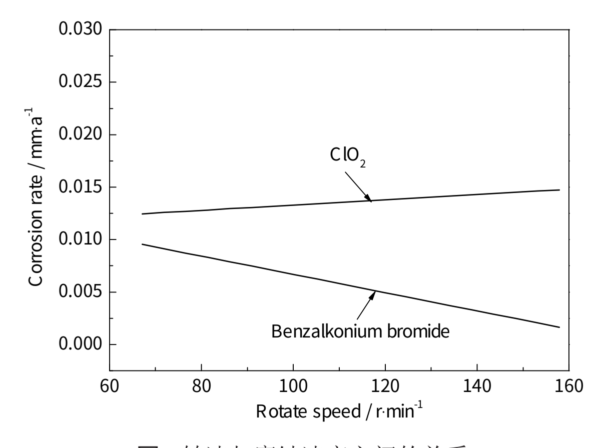
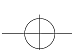



**图3** 转速与腐蚀速率之间的关系

**Fig.3** Relationship between rotate speed and corrosion rate



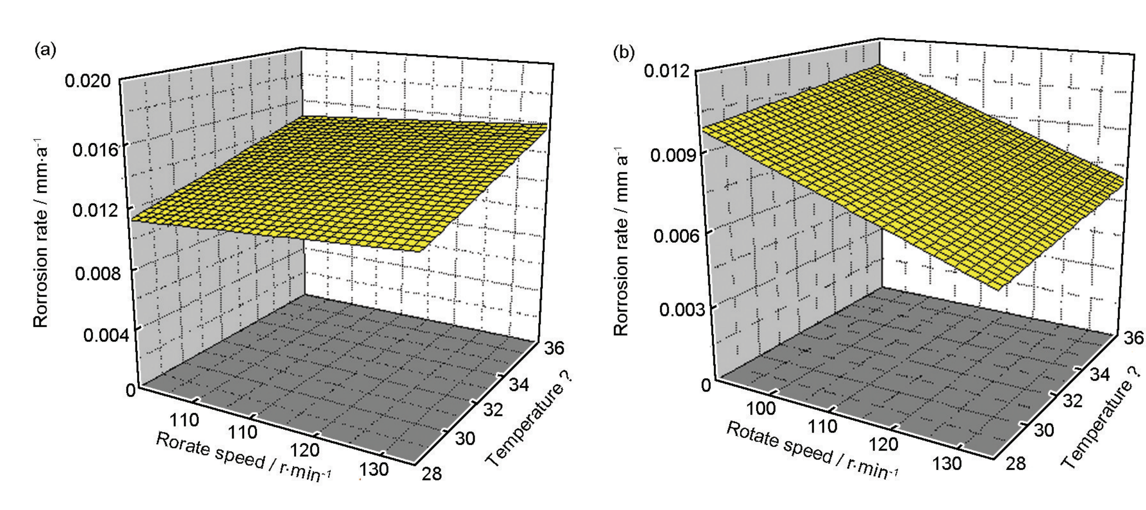



**图4** 温度与转速对腐蚀速率的综合影响

**Fig.4** Complex impacts of corrosion by temperature and revolving speed: (a) complex impacts by $ClO_2$ (13 mg/L), (b) complex impacts by benzalkonium bromide (190 mg/L)



制投加量 ($ClO_2$投加量为18 mg/L，季铵盐投加量为190 mg/L)，才能防止腐蚀的进一步发生。

## 4 结论

(1) 采用$ClO_2$作为消毒剂时，$Cl^-$是产生腐蚀的主要原因；而当选取季铵盐作为消毒剂时，氨氮是造成腐蚀的首要因素。

(2) 通过对两种消毒剂的消毒效果进行比较，投加$ClO_2$的再生水对316L不锈钢的腐蚀性能大于投加季铵盐的再生水对316L不锈钢的腐蚀性能。在试验条件下，采用$ClO_2$消毒剂的再生水呈现轻度腐蚀，而采用季铵盐消毒剂的再生水则基本无腐蚀。

(3) 温度和流速对再生水的腐蚀有影响。在较低温度下，腐蚀效果的变化呈增大的趋势；流速对腐蚀有影响，但是在未达到临界流速时，腐蚀作用要比冲刷作用明显。

## 参考文献

[1] 张万友, 周定, 李进. 中水的侵蚀性因子对发电厂凝汽器不锈钢管材的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(8): 76

[2] 孙心利. 城市污水再生水回用电厂循环水的系统腐蚀及防护措施 [J]. 中国电力, 2007, 40(6): 28

[3] 曹占锋, 乔利杰, 褚武扬等. 321不锈钢点蚀电位影响因素的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 22

[4] 朱世东, 尹志福, 白真权等. 温度对P110钢腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 493

[5] 宋义全, 武俊伟, 李晓刚等. 常压塔顶316L不锈钢换热器管束的腐蚀失效分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 334

[6] 许晶晶, 李进, 李强. 回用水对冷却水系统316L不锈钢的腐蚀 [J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4): 107

[7] 崔祥华, 包伯荣, 葛红花等. 模拟冷却水中304不锈钢的耐腐蚀性影响因素研究 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 35

[8] 张朋锋, 李晓燕, 宋波等. 关于再生水消毒技术的探讨 [J]. 价值工程, 2011, 3: 320

[9] Abd E I, Haleem S M, Abd E I, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel. IV.Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(4): 1675

[10] 朱明新, 沈丽娜, 朱小梅等. 二氧化氯在饮用水中消毒副产物的形成 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6): 3508

[11] 蔡虎, 毛瑞芳, 庞允. 二氧化氯的研究进展 [J]. 药品评价, 2005, 2(5): 383

[12] 崔志峰, 韩一纯, 庄力健等. 在$Cl^-$环境下金属腐蚀行为和机理 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(4): 1

[13] 张旭昀, 朱闯, 孙丽丽等. P110钢在含$Cl^-$介质中的冲刷与腐蚀行为研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(1): 1

[14] 鲍其鼐. 氯离子与冷却水系统中不锈钢的腐蚀 [J]. 工业水处理, 2007, 27(9): 1

[15] Duarte M J, Klemm J, Klemm S O, et al. Element-resolved corrosion analysis of stainless- type glass- forming steels [J]. Science, 2013, 341: 372

[16] Onder A, Burcu l, Serdar S. Impacts of water organic load on chlorine dioxide disinfection efficacy [J]. J. Hazardous Mater., 2009, 16(8): 1092

[17] 张光林. 循环冷却水系统中氨氮的危害与对策 [J]. 石油和化工设备, 2011, 14(8): 68

[18] 程玉山, 黄长山, 吴晋英等. 水中铁和铜的腐蚀行为及防护 [J]. 清洗世界, 2009, 25(2): 14

